

⑫ 特 許 公 報 (B 2)

平4-43264

⑬ Int. Cl.

G 03 F 7/075
7/11
H 01 L 21/027

識別記号

5 1 1

庁内整理番号

7124-2H
7124-2H

⑭公告 平成4年(1992)7月16日

7352-4M H 01 L 21/30

3 0 1 R

発明の数 2 (全7頁)

⑮発明の名称 三層レジスト用中間層材料及びそれを用いた三層レジストパターン形成方法

⑯特 願 昭59-119385

⑰公 開 昭60-262150

⑱出 願 昭59(1984)6月11日

⑲昭60(1985)12月25日

⑳発 明 者 生 津 英 夫 神奈川県厚木市小野1839番地 日本電信電話公社厚木電気通信研究所内

㉑発 明 者 吉 川 昭 神奈川県厚木市小野1839番地 日本電信電話公社厚木電気通信研究所内

㉒出 願 人 日本電信電話株式会社 東京都千代田区内幸町1丁目1番6号

㉓代 理 人 弁理士 澤 井 敬 史

審 査 官 深 津 弘

㉔参 考 文 献 特開 昭60-254034 (J P, A)

1

㉕特許請求の範囲

1 下記一般式:



但し、式中Rは同一もしくは異なつていてもよく、炭化水素基、水素、水酸基、アルコキシ基からなる群から選ばれる一種であり、かつ、少なくとも1つのRが炭化水素基、または、アルコキシ基であり、 $m+n+p+q=1$ 、 $m>0$ 、 n 、 p 、 $q \geq 0$ (但し p と q は同時に0とはならない) である、で表され、 $m/q \leq 1$ (但し $q \neq 0$) 又は $m/p \leq 0.3$ (但し $p \neq 0$) のオルガノポリシロキサン材料からなることを特徴とする三層レジスト用中間層材料。

2 前記一般式において、 $n=0$ であることを特徴とする特許請求範囲第1項記載の三層レジスト用中間層材料。

3 前記一般式において、RがCH₃であることを特徴とする特許請求の範囲第1項または第2項記載の三層レジスト用中間層材料。

4 加工すべき基板上に有機高分子材料からなる下層レジスト層と、中間層と、放射線で架橋もし

2

くは分解する高分子材料からなる上層レジスト層を順次積層し、所定のパターンを該上層レジスト層に形成した後、上記中間層、下層レジスト層を順次エッチングしてパターンとし、次いで基板にエッチングを施した後もしくは基板にエッチングを施す前に、上記中間層を有機溶剤で除去して三層レジストパターンを形成するに際し、

前記三層レジスト用中間層用材料として下記一般式:



但し、式中Rは同一もしくは異なつていてもよく、炭化水素基、水素、水酸基、アルコキシ基からなる群から選ばれる一種であり、かつ、少なくとも1つのRが炭化水素基、または、アルコキシ基であり、 $m+n+p+q=1$ 、 $m>0$ 、 n 、 p 、 $q \geq 0$ (但し p と q は同時に0とはならない) である、

で表され、 $m/q \leq 1$ (但し $q \neq 0$) 又は $m/p \leq 0.3$ (但し $p \neq 0$) のオルガノポリシロキサン材料を使用することを特徴とする前記三層レジスト用中間層材料を用いた三層レジストパターン形成方

法。

5 上記中間層の除去が、有機溶剤に浸すこと
からなることを特徴とする特許請求の範囲第4項記
載の三層レジスト用中間層材料を用いた三層レジ
ストパタン形成方法。

6 上記中間層の除去が、少なくとも弗素を含む
溶液及び有機溶剤に順次浸すことからなることを
特徴とする特許請求の範囲第4項記載の三層レジ
スト用中間層材料を用いた三層レジストパタン形
成方法。

発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は半導体集積回路をはじめとする各種の
固体素子の製造に際して、基板上に高精度、微細
レジストパターンを形成するリソグラフィ技術に
関するもので、特に多層レジスト用材料及びその
使用方法に関する。

従来の技術

半導体集積回路等の製造においては、年々高集
積化が進められており、それに伴い高精度・微細
加工が要求されている。リソグラフィの方法につ
いても近紫外光を用いた縮小投影露光、電子線直
接描画、あるいはX線露光と多様な展開を呈して
いる。しかしながら、素子製造過程において生ず
る基板段差は基板上に塗布したレジスト層の膜厚
を変動させ、これは露光方法の如何によらずレジ
ストパターンの寸法精度を低下させるという問題
を起こしていた。また、パターン寸法が微細化す
るに従って、光露光の場合には基板からの反射光
による定在波効果が、電子線露光の場合には、反
射電子による近接効果が形成パターン精度の主要
劣化要因となりつつあり、これに体する対策が急
務となつていく。

これらの問題の解決策として三層の膜を積層し
た、所謂三層レジストがある。第1図はこの三層
レジストの構成を示す断面図である。第1図から
明らかな如く、三層レジストは加工すべき基板1
と、有機高分子材料からなる下層レジスト層2
と、中間層として用いる薄膜材料3と、放射線感
応高分子材料からなる上層レジスト4とで構成さ
れ、例えばAZ-1350などの紫外線レジスト、
PMMAなどの電子線又はX線レジストが適用さ
れる。この三層レジストでは、厚く形成された下
層レジスト層2が基板段差を実効的に平坦化し、

さらには露光すべき上層レジスト層4を基板から
隔てているため上記の問題はすべて解決できる。

三層レジストのパターン形成は、先ず公知の露
光法により上層レジスト層4上に所定のパターン
5 を形成した後、中間層3及び下層レジスト層2を
順次エッチングすることによりなされる。この後
3層レジストパターンをマスクとして基板をエツ
チングし、中間層3、下層レジスト層2を除去し
て工程を終了する。エッチング手段としては、主
10 に寸法変換差の少ない反応性イオンエッチング法
(RIE) が用いられ、特に下層レジスト層2のエ
ッチングは通常酸素ガスを用いた反応性イオンエ
ッチング法 (O_2 RIE) が用いられている。

また、中間層3がこの下層レジスト層2のエツ
15 チング時のマスクとして作用するため、中間層と
しては O_2 RIE耐性の高い材料、例えばSi、 SiO_2 、
Al等の無機材料が適用されている。この中間層
の形成法としては、一般にCVD法、スパッタ法、
蒸着法のいずれかが用いられている。しかしなが
20 ら、最近では、通常の有機高分子と同様基板上に
スピン塗布法により膜形成ができ、且つ無機材料
同様の化学的特性を有するオルガノポリシロキサ
ン (通称シリコーン樹脂) あるいは SiO_2 塗布液
(通称スピノンガラス、SOG) が上記薄膜材料
25 として用いられるようになってきた。

これはスピン塗布法が、蒸着法、CVD法、ス
パッタ法に比べ形成時間が極端に短く且つ簡単な
操作で形成できるためである。

しかしながら、前記 SiO_2 塗布液は、安定な特
性を有する被膜にするためには 200°C 以上の高温
熱処理を必要とするため、高温熱処理時に下層レ
ジストが熱変質する等の問題があり、下層レジ
スト層が除去しにくいという欠点を有していた。ま
た、 SiO_2 塗布液には経時変化の問題があり、ス
ピン塗布用ノズルの先端で硬化してしまい、また
30 時間とともにゲル化してしまうため長期的保存が
出来ないという欠点を有していた。さらには、膜
形成後有機溶剤には溶解できず、その結果これを
除去するために弗化水素酸に浸す、もしくは
40 CF_4 RIEにさらす等の方法がとられているが、前
者の方法では SiO_2 や金属等の基板を浸し、また
後者の方法では同様の問題の他、処理時間が長
い、裏面にまわりこんだ膜が除去できない等の欠
点を有していた。

5

一方、オルガノポリシロキサンは100℃前後の熱処理で使用可能であり、下層レジスト層の熱変質の問題を示さないが、架橋して硬化するものはSiO₂塗布液同様経時変化の問題を有するとともに、硬化後有機溶剤に溶解できないという欠点を有していた。また、未架橋オルガノポリシロキサンは経時変化がなく有機溶剤可溶の利点はあるものの、架橋しないと熱軟化温度が低く、形成した被膜が流動してしまう等の欠点を有していた。

発明が解決しようとする問題点

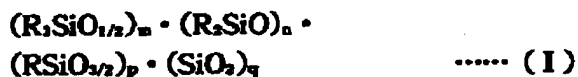
上で詳述したように、素子製造過程において生ずる基板段差に基き、基板上に塗布したレジスト層の膜厚が変動する、レジストパターンの寸法精度が低下する等の問題があつた。これら問題の1解決策として、三層の膜を積層したいいわゆる三層レジストが知られている。この中で、特に中間層を最近スピン塗布法で形成するために、オルガノポリシロキサンもしくはSiO₂塗布液が使用されてきたが、依然としてこれら両者について既に述べたようないくつかの問題点が残されており、これを改善する必要がある。

そこで、本発明の目的は、これらの欠点を解決した三層レジスト用中間層材料を提供することであり、具体的には経時変化がなく、有機溶剤可溶で、熱軟化温度が高いオルガノポリシロキサン材料を提供することである。また、多層レジストのパターン形成方法において、該オルガノポリシロキサン材料を使用する方法を提供することも本発明の目的の1つである。

問題点を解決するための手段

このような状況の下で、本発明者等は前記目的を達成すべく種々検討、研究した結果、以下に知す一般式(I)のオルガノポリシロキサン材料が新規な三層レジスト用中間層材料として極めて適していることを見出し、本発明を完成した。

即ち、本発明の三層レジスト用中間層材料は以下の一般式(I):

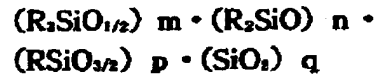


ただし、該一般式(I)においてはRは同一または異なっており、炭化水素基、水素、水酸基またはアルコキシ基からなる群から選ばれる1種であり、 $m+n+p+q=1$ 、 $m>0$ 、 n 、 p 、 $q \geq 0$ (但し p と q は同時に0とならない)である、

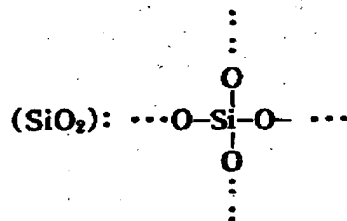
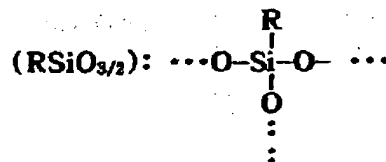
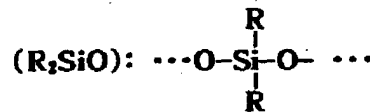
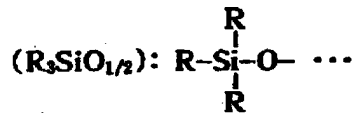
6

で表されるオルガノポリシロキサン材料であり、 $m/q \leq 1$ (但し $q \neq 0$)又は $m/p \leq 0.3$ (但し $p \neq 0$)であることを特徴とする。(ここで“又は”とは「そして/又は」の意味である。)

ここで、本願発明のオルガノポリシロキサンは上記4種の単位から構成されるため、



の形で記述してある。これを詳細に記述すると



となり、(R₃SiO_{1/2})以外は結合の手(…-O-…)を2個以上持っていることから高分子鎖を形成できる。

一方、本発明の前記三層レジスト用中間層材料を用いた三層レジストパターン形成方法は加工すべき基板上に有機高分子材料からなる下層レジスト層と、中間層と、放射線で架橋もしくは分解する高分子材料からなる上層レジスト層を順次積層し、所定のパターンを該上層レジスト層に形成した後、上記中間層、下層レジスト層を順次エッチングしてパターンとし、次いで基板にエッチングを施した後もしくは基板にエッチングを施す前に、上記中間層を有機溶剤で除去して三層レジストパターンを形成するに際し、該中間層材料とし

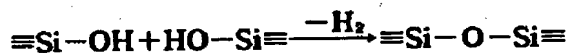
て前記一般式 (I) のオルガノポリシロキサン材料を使用することを特徴とする。

尚、前記一般式 (I) の置換基 R において、炭化水素基は例えばメチル、エチル、ビニル等の飽和または不飽和の低級炭化水素基が好ましく、またアルコキシ基としては例えばメトキシ、エトキシ等の低級アルコキシ基が好ましい。

作用

本発明のオルガノポリシロキサンは (I) 式からわかるように、骨格に Si-O 結合、側鎖に有機基をもつ高分子化合物であり、有機基から有機溶剤可溶性等の有機物的性質を、また Si-O 結合から SiO₂ と類似の無機物的性質を有する。そのため、スピン塗布可能である一方、O₂RIE 等に体する耐性をも有している。またケイ酸をエタノール等に分散させた SiO₂ 塗布液とは異なり、被膜形成後も有機基を有しているため有機溶剤に溶解できる可能性を有している。

しかしながら、オルガノポリシロキサンも三次元的に架橋して硬化した場合には分子量が増加するため有機溶剤不溶となる。従つて、オルガノポリシロキサンを中間層として使用した場合において、その有機溶剤可溶性を保持するためには、スピン塗布して膜を形成した後、溶媒を除去するための加熱処理、エッチング時の温度上昇等により架橋しないことが必要である。また、架橋成分を除くことは経時変化をなくすことに匹敵する。架橋は以下の式のように、水酸基、水素、もしくはビニル基等の二重結合を有する基によつて生じる。



従つて、オルガノポリシロキサン中における上述のような基を出来るだけ少なくすることが有利であるから、望ましくは側鎖は飽和炭化水素である。詳しくは、以下の実験例からわかるように、パターン形成上有機基含有率が低いほど有利なことから、側鎖としては鎖長の短いメチル基が好ましい。

更に、本発明に三層レジスト用中間層材料としてのオルガノポリシロキサンにあつては、前記一般式 (I) において、 $m/q \leq 1$ (但し $q \neq 0$)

又は $m/p \leq 0.3$ (但し $p \neq 0$) でなければならない。これについて、以下実施例に基き更に詳しく説明する。

有機含有率の異なるオルガノポリシロキサン A、B をシリコンウエハ上に厚さ 0.2 μm でスピン塗布し、その後試料を CF₄ 0.01 Torr の環境内に置き、高周波 (13.56 MHz) 100 W を印加してエッチングを行う。この時のエッチング速度は

試料 有機基含有率 エッチング速度

A 26% 510 Å/min

B 40% 200 Å/min

となり、有機基含有率が低い方がエッチング速度が速くなった。

これは CF₄ からの F により、オルガノポリシロキサンの骨格が式： $\text{Si}+\text{xF}\rightarrow\text{SiF}_\text{x}+$ に従つて反応するのを有機基が妨害する傾向にあるためである。

以上の様に、可溶性オルガノポリシロキサンとしては架橋しないことが必要であるが、従来の未架橋オルガノポリシロキサンでは熱硬化温度が 50~70℃ の付近にある。ここで言う熱軟化温度とは、オルガノポリシロキサンをホットプレート上に置き、顕微鏡で観察した際にオルガノポリシロキサンが熱変形を開始する温度である。通常、上層レジストとして使用する放射線感応高分子の熱処理温度は以下の通りであり、

放射線感応高分子 熱処理温度

AZ-1350 80~90℃

OFPR 80~90℃

PMMA >104℃

FPM >93℃

CMS 90℃

PBS 100℃

どの熱処理温度もオルガノポリシロキサンの熱軟化温度より高く、このためオルガノポリシロキサン上に上層レジストを形成して熱処理すると、オルガノポリシロキサンの変形、パターンの流れ等が生じてしまう。

仮に、熱処理温度を 50℃ 以下に抑えた場合でも、続くエッチング工程で温度が 80℃ 程度まで上昇してしまう為に同様の問題が生じる。従つて、オルガノポリシロキサンの熱軟化温度は少なくとも 80℃ 以上であることが必要となる。

そのためには、(I) 式中の m 、 n 、 q 、 p の

配合が重要となる。先ず、 (R_3SiO) 単位を多くすると、鎖状高分子となるために熱軟化温度が下がるので好ましくない。従つて、 n は小さい程よく、好ましくは 0 である。次に m 、 p 、 q の関係を調べてみる。有機溶剤可溶の前提にたつて熱軟化温度を測定すると、例えば $(R_3SiO_{1/2})_n$ 単位源として R_3SiCl あるいは $(R_3Si)_2O$ を用い、 (SiO_2) 単位源として四塩化ケイ素、アルキルシリケート等を用い、これらを任意の量で組合せ、加水分解、縮合させて $(R_3SiO_{1/2})_m \cdot (SiO_2)_q$ 構造のオルガノポリシロキサンを合成した場合、 $m/q = 1$ では熱軟化温度が約 $80^\circ C$ 、 $m/q = 0.9$ では約 $130^\circ C$ 、 $m/q \leq 0.85$ では $150^\circ C$ 以上のものが得られる。また、 (SiO_2) 単位源のかわりに、 $(RSiO_{3/2})$ 単位源としてアルキルトリクロロシラン等を縮合させて $(R_3SiO_{1/2})_m \cdot (RSiO_{3/2})_p$ 構成のオルガノポリシロキサンを合成した場合、 $m/p = 0.3$ の時熱軟化温度は約 $80^\circ C$ 、 $m/p = 0.2$ では約 $130^\circ C$ 、さらに m/p を小さくすることにより熱軟化温度の高いオルガノポリシロキサンを得ることができる。以上の関係は $(RSiO_{3/2})$ 単位と (SiO_2) 単位を任意の割合で混合しても適用することができる。従つて、可溶性オルガノポリシロキサンの条件としては $m/q \leq 1$ (但し $q \neq 0$) 又は $m/p \leq 0.3$ (但し $p \neq 0$) が必要となる。

次に、上記のオルガノポリシロキサンを用いたパターン形成方法について説明する。先ず、半導体基板状に下層レジスト層を通常 $1 \sim 2 \mu m$ 厚さにスピン塗布し、加熱処理を行う。次に、オルガノポリシロキサンをスピン塗布する。通常膜厚は $0.2 \mu m$ 程度である。オルガノポリシロキサンの加熱処理は溶媒の種類によつても異なるが通常は $100^\circ C$ 前後であり、揮発しやすい溶媒を用いた場合にはこの加熱処理を省略することも可能である。次に任意の上層レジスト層をスピン塗布し、加熱処理して三層レジストを形成する。この時上層レジスト層の溶媒の種類によつてはオルガノポリシロキサンを侵す可能性がある。この場合には、オゾン中での UV 照射、極短時間の酸素プラズマ処理等により表面部の数十 Å 層の側鎖有機基を除去して酸化物層とすることにより解決することが出来る。次に、公知の露光、現像法を用いて上層レジスト層のパターンを形成し、オルガノボ

リシロキサンのエッチング (通常は F 含有ガスによる RIE)、続いて下層レジストのエッチング (通常は O_2 RIE) を行い、三層レジストパターンとする (この時上層レジストも除去される)。

この後、オリガノポリシロキサンを除去した後半導体基板を任意の手法によりエッチングし、下層レジストを除去する、あるいは半導体基板をエッチングした後オルガノポリシロキサン、下層レジストを順次、もしくは一度に有機溶剤中に浸して除去する。この場合、先程の UV 照射、酸素プラズマ処理、あるいは O_2 RIE により形成されたオルガノポリシロキサン表面の酸化物層は、半導体基板エッチング時に除去されてしまうため、オルガノポリシロキサンは有機溶剤で容易に除去出来るが、半導体基板エッチング前に、オルガノポリシロキサンを除去する場合には、前記表面の酸化物層が有機溶剤除去を阻害する。この場合には、数十 Å のオルガノポリシロキサン表面酸化物層を除去するためフッ化水素酸あるいは緩衝フッ化水素酸に極短時間浸すか、あるいは F 含有プラズマに極短時間さらすことが効果的である。しかしながら、半導体基板がアルミニウム薄膜の場合には、フッ化水素酸に浸した場合アルミニウムが急激に腐食されてしまう可能性がある。この場合エチレングリコールと緩衝フッ化水素酸の混合溶液を用いることが効果的である。本液は T.A. シャンコフ (Schankoff) らにより報告 (J. Electrochem. Soc. 1978, 125(3), 467) され、アルミニウムをおかさずにアルミニウムやシリコンの酸化物層を除去出来るものである。本発明では、オルガノポリシロキサン表面の酸化物層においても上記混合溶液が適用出来ることを見出し、詳しくは基板を上記混合溶液に浸し、水洗、乾燥後、有機溶剤で洗うことにより、オルガノポリシロキサンを完全に除去することが出来る。

また、フッ化水素酸を含む溶液で半導体基板を洗うことは、 O_2 RIE 時に出来る半導体表面上の酸化物層をも除去し、スムーズな半導体基板エッチングを行える利点をもたらす。

40 実施例

以下、実施例に基き本発明を更に具体的に説明する。しかしながら、本発明はこれら実施例により何等限定されない。

実施例 1

11

0.5 μ m厚のアルミニウム薄膜を堆積したシリコン基板上に、下層レジストとしてシブレー社製ホトレジストAZ-1350Jを1.5 μ mの薄膜にスピン塗布し、窒素雰囲気下150℃にて、30分加熱処理した。次いで、あらかじめ $n=0$ 、 $p=00$ 、 $m/q=0.9$ となるように合成したオルガノポリシロキサンを0.2 μ mの膜厚でスピン塗布した。このオルガノポリシロキサン表面を13.56MHzの高周波50W、 O_2 流量50sccm、ガス圧0.1Torrのガスプラズマに30秒さらした。この後、電子線ネガ型レジストのCMSを0.4 μ m厚にスピン塗布し、電子線露光、現像処理により所望のCMSパターンを形成した。次に $CF_4+25\%H_2$ 混合ガスによる反応性イオンエッチング法を用い、13.56MHzの高周波300W、0.01Torrの条件でCMSパターンをマスクとしてオルガノポリシロキサンを、次いでガスを酸素に切換え、500W、0.01Torrの条件でオルガノポリシロキサンをマスクとしてAZ-1350Jをエッチングした。この後、アルミニウム薄膜を300W、 CCl_4 50sccm、0.2Torrのガスプラズマによりエッチングを行い、100℃に加熱した α -ジクロロベンゼン-テトラクロロエチレン混合液に浸し、オルガノポリシロキサン、AZ-1350Jを溶解することにより0.5 μ m幅のアルミニウム薄膜パターンを形成した。

実施例 2

実施例1と同様にアルミニウム薄膜を堆積したシリコン基板上に、下層レジストとしてAZ-1350J1.5 μ m厚にスピン塗布し、窒素雰囲気下200℃にて、30分加熱処理した。 $n=0$ 、 $p=0$ 、 $m/q=0.85$ となるように合成したオルガノポリシロキサンを0.2 μ m厚にスピン塗布し、上層に電子線ポジ型レジストのFBM-Gを0.5 μ m厚にスピン塗布し、電子線露光、現像処理することにより所望のFBM-Gパターンを形成した。続いて、実施例1と同様に、オルガノポリシロキサン、AZ-1350Jをエッチングし、このパターンをマスクとしてアルミニウム薄膜をエッチングした。この後、アセトンによりオルガノポリシロキサンを溶解し、200W、 O_2 1Torrの円筒型プラズマエッチングによりAZ-1350Jを灰化することによりアルミニウムの0.5 μ m繰り返しパターンを形成した。

実施例 3

12

膜厚0.3 μ mの多結晶シリコンを堆積したシリコン基板上に、AZ-1350Jを1 μ m厚にスピン塗布し、150℃にて、30分加熱処理した。 $n=0$ 、 $m/q=0.3$ 、 $m/p=0.85$ のオルガノポリシロキサンを1:1の割合で混合したものを、AZ-1350J上に0.2 μ m膜厚にスピン塗布し、オルガノポリシロキサン表面を13.56MHzの高周波50W、 O_2 流量50sccm、ガス圧0.1Torrのガスプラズマに30秒さらした。この後、再びAZ-1350Jを1 μ m厚にスピン塗布し、紫外線(436nm)露光、現像処理することにより所望の上層レジストパターンを形成した。次いで、実施例1と同様にオルガノポリシロキサン、AZ-1350Jをエッチングし、さらに500W、 CCl_4F_2 流量25sccm、0.1Torrの条件で多結晶シリコンをエッチングした。この後、100℃に加熱した α -ジクロロベンゼン-テトラクロロエチレン混合液により、オルガノポリシロキサン、AZ-1350Jを除去し、1 μ m幅の多結晶シリコンパターンを得た。

20 実施例 4

膜厚0.3 μ mの多結晶シリコンを堆積したシリコン基板上に、AZ-1350Jを1.5 μ m膜厚スピン塗布し、200℃にて30分加熱処理した。 $n=0$ 、 $m/q=0.49$ 、 $p=0$ のオルガノポリシロキサンをAZ-1350J上に0.2 μ m膜厚にスピン塗布し、実施例1と同様にCMSを形成し、オルガノポリシロキサンおよびAZ-1350Jをエッチングした。この後、フッ化アンモニウム：フッ化水素酸=10:1から成る溶液に基板を1分間浸し、水洗、乾燥後キシレンで洗うことによりオルガノポリシロキサンを除去した。続いて、実施例3と同様に多結晶シリコンをエッチングし、AZ-1350Jを除去して0.5 μ m幅の多結晶シリコンを得た。

実施例 5

膜厚0.5 μ mのアルミニウム薄膜を堆積したシリコン基板上にAZ-1350Jを2 μ m膜厚スピン塗布し、150℃にて30分加熱処理した。 $n=0$ 、 $m/q=0.56$ 、 $p=0$ のオルガノポリシロキサンをAZ-1350J上に0.2 μ m膜厚スピン塗布し、実施例1と同様にCMSを形成し、オルガノポリシロキサン及びAZ-1350Jをエッチングした。この後、エチレングリコール：フッ化アンモニウム：フッ化水素酸=100:100:3から成る溶液に基板を30秒浸し、水洗、乾燥後、キシレンで洗うことによ

13

りオルガノポリシロキサンを除去した。続いて、実施例1と同様にアルミニウム薄膜とエッチングし、AZ-1350Jを除去して $0.5\mu\text{m}$ 幅のアルミニウム薄膜パターンを形成した。

上述した実施例1～5では $m=0$ の場合について説明したが、 $n \geq 0$ で $n+m+p+q=1$ を満足するように配合したオルガノポリシロキサンを用いても同様の効果が得られる。

尚、上述した実施例においては、下層レジスト層としてAZ-1350Jを適用したが、基板表面に密着性良く塗布でき、かつ O_2 RIEの方法により容易にエッチングし得る材料はすべて本発明に適用可能である。従つて、市販のレジスト材料の他、塗布可能な有機高分子材料は基本的にはすべて本発明に適用出来る。

同様に、薄膜、基板としてはLSIの製造に際して微細加工が必要とされる各種材料の全てが本発明に適用出来、上層レジストも公知の紫外線レジスト、X線レジスト、電子線レジストの全てが適用可能である。

また、上記実施例では有機溶剤として、 α -ジクロロベンゼン-テトラクロロエチレン混合液、アセトン、キシレンを用いたが、薄膜材料を侵すことなくオルガノポリシロキサンが溶解し得る有機溶剤であれば特に制限されず、例えば n -ヘキサン等の炭化水素、アセトン等のケトン類、ベンゼン、トルエン等の芳香族系化合物、酢酸イソア

14

ミル等のエステル類などを使用することができ

る。また、上層レジスト層の露光特性向上のため、オルガノポリシロキサン中に他の物質を含ませることも可能であり、例えば定在波効果を抑制するため、露光波長領域の光を吸収する、所謂光吸収材を含ませることは特に有効である。

発明の効果

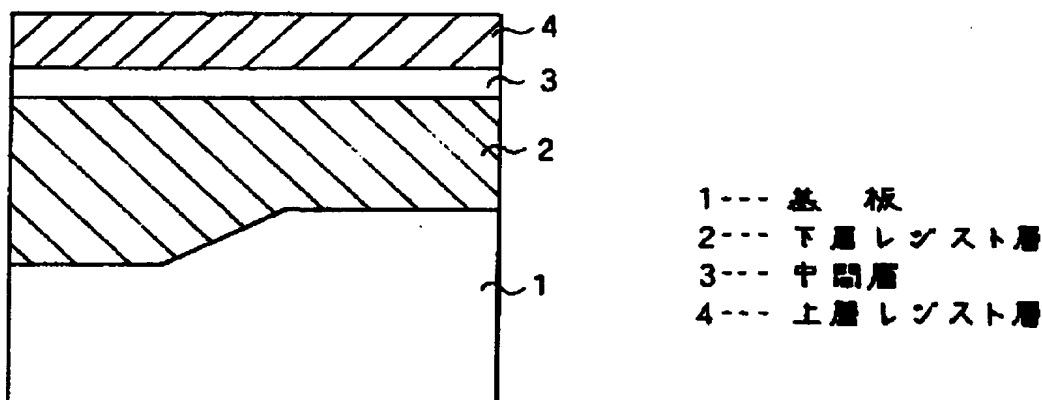
以上説明したように、本発明は従来のオルガノポリシロキサン材料の欠点を解決したものであり、本発明によれば(1)経時変化がなく、(2)有機溶剤に可溶であり、(3)熱軟化温度が高い等の各種特性を有するオルガノポリシロキサンを提供でき、それにより良好なパターン形成を行うことができる。特に、中間層材料が有機溶剤可溶性を保持していることは、多層レジストの高スプーブット化の実現を可能とし、従つて超LSIをはじめとする各種固体素子の製作において不可欠となりつつある多層レジストプロセスが確立でき、サブミクロンパターン形成を容易にするものである。

図面の簡単な説明

第1図は三層レジストの構成を示す断面図である。

(主な参照番号)、1……基板、2……下層レジスト層、3……中間層、4……上層レジスト層。

第1図



- 1--- 基 板
- 2--- 下層レジスト層
- 3--- 中間層
- 4--- 上層レジスト層